

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(51) Int.Cl.⁶
 C 08 L 25/00
 C 08 K 3/00
 C 08 L 77/00
 // (C 08 L 25/00
 77:00

識別記号

F I
 C 08 L 25/00
 C 08 K 3/00
 C 08 L 77/00

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-112587

(22)出願日 平成10年(1998)4月23日

(71)出願人 000183657
 出光石油化学株式会社
 東京都港区芝五丁目6番1号
 (72)発明者 青山 研磨
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 (72)発明者 岡田 明彦
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 (74)代理人 弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 成形品の表面外観が良好であり、引けが少なく、且つ、ゴム成分無添加または少量の添加で韌性を向上したシンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) シンジオタクチックポリスチレン20~80重量%、(B) (B 1) ポリアミド6及び(B 2) 融点が250°C以上のポリアミド((B 1)/(B 2)=2/8~8/2)の合計20~80重量%、(C) ゴム状弹性体0~10重量%よりなるスチレン系樹脂部100重量部に対し、(D) (A) 成分との相溶性を有し、かつ(B 1)成分及び(B 2)成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤1~10重量部よりなるスチレン系樹脂組成物。さらに無機充填材を1~70重量%含有させてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分よりなるスチレン系樹脂組成物。

(A) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体: 20~80重量%、

(B) (B1) ポリアミド6及び(B2)融点が250°C以上のポリアミドの合計: 20~80重量%、

ここで、(B1)成分と(B2)成分との重量比が、

(B1)/(B2) = 2/8~8/2である。

(D) 前記(A)成分との相溶性を有し、かつ(B1)成分及び(B2)成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤: (A)及び(B)の合計量100重量部に対し1~10重量部。

【請求項2】 下記成分よりなるスチレン系樹脂組成物。

(A) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体: 20~80重量%、

(B) (B1) ポリアミド6及び(B2)融点が250°C以上のポリアミドの合計: 20~80重量%、

ここで、(B1)成分と(B2)成分との重量比が、

(B1)/(B2) = 2/8~8/2である。

(C) ゴム状弾性体: 0~10重量% (0を含まず)、

(D) 前記(A)成分との相溶性を有し、かつ(B1)成分及び(B2)成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤: (A), (B)及び(C)の合計量100重量部に対し1~10重量部。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の(D)成分が、酸変性ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である請求項1又は2に記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3の樹脂組成物が、さらに下記成分を含むものであるスチレン系樹脂組成物。

(E) 無機充填材: 1~70重量%

ただし、(E)無機充填材及びその他の成分を含む全重量を100重量%としたときの全重量に対する重量%である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスチレン系樹脂組成物に関し、更に詳しくは、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(以下、「シンジオタクチックポリスチレン」と称することがある。またSPSと略することもある。)、特定の重量比のポリアミド6(以下、PA6と略することがある。)及び融点が250°C以上のポリアミド及びゴム状弾性体からなるスチレン系樹脂部に対し、特定の相溶化剤を配合したスチレン系樹脂組成物、及び該スチレン系樹脂組成物に無機充填材を配合したスチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】シンジオタクチック構造を有するポリスチレンは優れた耐熱性、耐薬品性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性を示すが、耐衝撃性が低いため、材料としての適用範囲が限られていた。一方、ポリアミドは耐熱性、耐薬品性、韌性に優れているものの、吸水性及び吸水時の物性変化、寸法変化、酸、アルカリによる物性低下が著しく、その改良が望まれていた。これらの問題を解決するために、従来より、SPS/PAアロイが提案されている(特開昭62-257905号公報)。

【0003】しかしながら、SPSとPAのような互いに非相溶な樹脂からなる組成物は、分散性の悪さや相間の界面強度不足に起因する力学物性の低下を避けることができないため、単純な配合による力学物性の改質には限界があった。また、分散性や界面強度を向上させるために、相溶化剤として、例えばスチレン-ポリアミドブロック共重合体(特開平1-279944号公報)、スチレン-グリシルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体(特開平2-209938号公報)、酸変性スチレンブロック共重合体ゴム(特開平2-219834号公報)、酸変性ポリフェニレンエーテル(特開平3-126744号公報)、酸変性SPS(特開平6-11645号公報)等の使用が提案されている。また、さらに韌性を向上させるために、ゴム状弾性体を配合する方法が提案されている(特開平7-48487号公報)。

【0004】しかし、いずれの場合においても、韌性、表面外観、引けのすべてを満足することは困難であり、例えば、SPS/PA6系においては表面外観は良好なもの、成形品の引けが顕著であり、また、SPS/PA6系においては引けは良好なもの、表面外観が著しく悪いといった問題があった。また、いずれの系においても韌性は不十分であり、伸びを向上するためにはゴム成分を多量に配合する必要があり、結果として弾性率および流動性の低下を引き起こし、また、コスト的にも不利なものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記観点からなされたものであって、成形品の表面外観が良好であり、引けが少なく、且つ、ゴム成分無添加または少量の添加で韌性を向上したシンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド成分としてPA6と融点が250°C以上のポリアミドを特定の割合で併用することにより、上記目的を達成できることを見出し、また、さらに無機充填材を、所定の割合で配合することにより、耐熱性、弾性率を一層向上できることを見いだした。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】即ち、本発明は、以下のスチレン系樹脂組成物である。

成物を提供するものである。

(1) 下記成分よりなるスチレン系樹脂組成物。

(A) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体: 20~80重量%、
(B) (B1) ポリアミド6及び(B2) 融点が250°C以上のポリアミドの合計: 20~80重量%、ここで、(B1) 成分と(B2) 成分との重量比が、(B1)/(B2)=2/8~8/2である。

(D) 前記(A) 成分との相溶性を有し、かつ(B1) 成分及び(B2) 成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤: (A) 及び(B) の合計量100重量部に対し1~10重量部。

(2) 下記成分よりなるスチレン系樹脂組成物。

(A) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体: 20~80重量%、
(B) (B1) ポリアミド6及び(B2) 融点が250°C以上のポリアミドの合計: 20~80重量%、ここで、(B1) 成分と(B2) 成分との重量比が、(B1)/(B2)=2/8~8/2である。

(C) ゴム状弹性体: 0~10重量% (0を含まず)、

(D) 前記(A) 成分との相溶性を有し、かつ(B1) 成分及び(B2) 成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤: (A), (B) 及び(C) の合計量100重量部に対し1~10重量部。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の(D)成分が、酸変性ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である上記(1)又は(2)に記載のスチレン系樹脂組成物。

(4) 上記(1)~(3)の樹脂組成物が、さらに下記成分を含むものであるスチレン系樹脂組成物。

(E) 無機充填材: 1~70重量%

ただし、(E) 無機充填材及びその他の成分を含む全重量を100重量%としたときの全重量に対する重量%である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

1. 本発明にかかるスチレン系樹脂組成物の構成成分

(A) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体

(A) 成分である主としてシンジオタクチックポリスチレン構造を有するスチレン系重合体において、シンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(13C-NMR)により定量される。13C-NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2

個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、

10 ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指す。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソビルスチレン)、ポリ(ターシャリーピルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、またポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メチキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0009】なお、これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーピルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構成単位を含む共重合体が挙げられる。

【0010】このような主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の製造方法については、公知の方法を用いればよいが、例えば不活性炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合する方法等が挙げられる(特開昭62-187708号公報等)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)及びこれらの水素化重合体についても同様に公知の方法、例えば、特開平1-46912号公報、特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0011】分子量については特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上、400,000以下、好ましくは50,000以上、250,000以下である。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。ここで、重量平均分子量が10,000未満のものでは、得られる組成物あるいは成形品の熱的性質、機械的性質が低下し好ましくない。また、400,000を超えると流動

性が低下し好ましくない。

【0012】なお、これらのシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

(B) ポリアミド

(B1) ポリアミド6

ポリアミド6とは、ε-カプロラクタムを開環重合することによって得られるポリアミドをいう。

(B2) 本発明においては(B2)成分として、融点が250°C以上のポリアミドが用いられる。ここで、融点は次のようにして測定したものである。即ち、Perkin-Elmer社製DSC7を用い、50°Cから20°C/分の速度で融点より約20°C高い温度まで昇温し、その温度に5分間維持して試料を溶融させる。次に20°C/分の速度で50°Cまで降温し、50°Cにて5分間保持した後、再び20°C/分の速度で昇温する。この昇温過程において観察される吸熱ピークを融点とする。但し、ピークが複数に分裂する場合は、温度が高い方を融点とする。

【0013】具体的には、ポリアミド4、ポリアミド5、ポリアミド6、6、ポリアミド4、6等の脂肪族ポリアミドが挙げられる。また、芳香族ポリアミド樹脂も用いることができる。芳香族ポリアミド樹脂とは、芳香環を主鎖中に持つアミド結合を繰り返し単位として含有するポリアミド重合体であり、芳香族ジアミン成分とジカルボン酸成分とを反応させて得られる重合体又はジアミン成分と芳香環を有するジカルボン酸成分とを反応させて得られる重合体が該当する。芳香族ポリアミド樹脂としては、これらのかから適宜選択して用いることができる。

(C) ゴム状弾性体

ゴム状弾性体は必要に応じて用いられる。

【0014】ゴム状弾性体(B)の具体例としては例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブレン、ネオブレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレン-ブタジエンプロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンプロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソブレンプロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソブレンプロック共重合体(SEP)、スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体(SEPS)、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-ブタジエンランダム共重合体、またはエチレンプロピレンゴム(EPR)等が挙げられる。

PR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)等のゴム状弾性体及びこれらを変性したゴム等、またはブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシェルゴム(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム(MBS)、メチルメタクリレート-ブチラクリレート-スチレン-コアシェルゴム(MAS)、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム(MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシェルゴム(AABS)、ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム(SBR)等のコアシェルタイプの粒子状弾性体、またはこれらを変性したゴム等、さらにはポリプロピレン(PP)、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)等のポリオレフィン及びそれらの変性品等が挙げられる。これらのゴム状弾性体は一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせて用いることができる。

(D) 前記(A)成分との相溶性を有し、かつ(B1)成分及び(B2)成分と反応可能な極性基を有する相溶化剤

(A)成分と(B)成分の相溶性を向上させ、ドメインを微分散化し、界面強度を向上させることを目的として相溶化剤を配合する。該相溶化剤としては、(A)成分との相溶性を有し、かつ、(B)成分と反応可能な極性基を有するものが用いられる。

【0015】ここで、(B)成分と反応可能な極性基とは、(B)成分が有する極性基と反応しうる官能基をさし、具体的には、酸無水物基、カルボン酸、カルボン酸

30 エステル、カルボン酸塩化物、カルボン酸アミド、カルボン酸塩、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸塩化物、スルホン酸アミド、スルホン酸塩、エポキシ基、アミノ基、イミド基、オキサゾリン基等が挙げられる。

【0016】また、(A)成分との相溶性を有するものは、(A)成分であるSPSと相溶性のある骨格を有するものをさし、具体的には、スチレン鎖、スチレン系共重合体、ポリフェニレンエーテル等を主鎖、プロックまたはグラフト鎖として有するもの等が挙げられる。

40 (D)成分として用いる相溶化剤の具体例としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMA)、スチレン-グリシルメタクリレート共重合体、末端カルボン酸変性ポリスチレン、末端オキサゾリン変性ポリスチレン、末端アミン変性ポリスチレン、スルホン化ポリスチレン、スチレン系アイオノマー、スチレン-メチルメタクリレート-グラフトポリマー、(スチレン-グリシルメタクリレート)-メチルメタクリレート-グラフト共重合体、酸変性アクリロニトリル-グラフトポリマー、(スチレン-グリシルメタクリレート)-スチレン-グラフトポリマー、ポリブチレンテレフタレート-

ポリスチレン-グラフトポリマー、無水マレイン酸変性SPS、グリシジルメタクリレート変性SPS、アミン変性SPS等の変性スチレン系ポリマー、(スチレン-無水マレイン酸)一ポリフェニレンエーテル-グラフトポリマー、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル、グリシジルメタクリレート変性ポリフェニレンエーテル、アミン変性ポリフェニレンエーテル等の変性ポリフェニレンエーテル系ポリマー等が挙げられる。このうち特に、変性SPS、変性ポリフェニレンエーテルが好ましく用いられる。また、これらの相溶化剤は2種以上を併用して用いることも可能である以下に変性ポリフェニレンエーテルについて詳述する。

【0017】変性ポリフェニレンエーテルは、公知のポリフェニレンエーテルを変性剤を用いて変性することにより得ることができる。ポリフェニレンエーテルは、米国特許3,306,874号、同3,306,875号、同3,257,357号及び同3,257,375号等により調製することが可能である。原料ポリフェニレンエーテルとしては次のものが挙げられる。ポリ(2,3-ジメチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-n-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-(4'-メチルフェニル)-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-ブロモ-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-ブロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジ-n-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジブロモ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)等である。また、これらのホモポリマーの調製に使用されるフェノール化合物の二種またはそれ以上から誘導される共重合体も適切である。更には、ポリスチレン等のビニル芳香族化合物と前述のポリフェ

ニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体が挙げられる。これらのうち特に好ましくは、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が用いられる。

【0018】変性剤としては、エチレン性二重結合と極性基を同一分子内に含む化合物が使用できる。例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル、マレイミド及びそのN置換体、マレイン酸塩、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸塩、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。その中でも特に好ましくは無水マレイン酸、グリシジルメタクリレートが用いられる。

【0019】変性方法としては、特に制限はなく、通常、溶媒他樹脂の存在下、上記に示すポリフェニレンエーテルと示される変性剤を反応させることにより得ることができる。変性には公知の手段が用いられるが、ローラミル、バンパリー-ミキサー、押出機等を用いて150°C~350°Cの温度で溶融混練し反応させる方法、また、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒中で加熱反応させる方法などを挙げることができる。さらにこれらの反応を容易に進めるため、反応系にベンゾイルパーオキサイド、ジ-ter-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ter-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,3-ジフェニル-2,3-ジメチルブタン等のラジカル発生剤を存在させることは有効である。好ましい方法としては、ラジカル発生剤の存在下に溶融混練する方法である。

【0020】変性ポリフェニレンエーテルのうち、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル及びフマル酸変性ポリフェニレンエーテルが特に好ましく用いられる。(D)成分における極性基含有率としては、好ましくは(D)成分中の0.01~20重量%、さらに好ましくは0.05~10重量%の範囲である。0.01重量%未満では相溶化剤としての効果を発揮させるために(D)成分を多量に添加する必要があり、そのため組成物の力学物性、耐熱性を低下させることになり好ましくない。また、20重量%を越えると(A)成分との相溶性が低下するため好ましくない。

(E)無機充填材
前記スチレン系樹脂組成物の弾性率、耐熱性をさらに向上させることを目的として、無機充填材を配合する。

【0021】無機充填材は纖維状のものであると、粒状、粉状のものであるとを問わない。纖維状充填材としては、例えば、ガラス纖維、炭素纖維、ウィスカ等が挙げられる。形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短纖維、フィラメント状、ウィスカ等があるが、集束切断状の場合、長さが0.05mm~50mm、纖維径が5~20μmのものが好ましい。

【0022】一方、粒状、粉状充填材としては、例えば、タルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシタルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスピーブ等が挙げられる。上記のような各種充填材の中でも、特にガラス充填材、例えばガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスピーブ、ガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロビング、ガラスマットが好ましい。これらの充填材は表面処理したもののが好ましい。表面処理に用いられるカップリング剤は、充填材と樹脂との接着性を良好にするために用いられるものであり、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。中でもアーミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-アーミノプロピルトリメトキシシラン、アーチリドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン、エポキシシラン、イソプロピルトリ-(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネットが好ましい。無機充填材を配合するが、その配合割合は樹脂組成物に対して1~70重量%、好ましくは5~60重量%配合する。表面処理充填剤の配合量が1重量%未満であると、充填材としての充分な配合効果が認められない。一方、70重量%を超えると、分散性が悪く、成形が困難になるという不都合が生じる。

(F) その他の添加剤

本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない限り、酸化防止剤、核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、顔料、カーボンブラック、帯電防止剤等の添加剤あるいは他の熱可塑性樹脂を配合することができる。

(F1) 核剤

核剤としてはアルミニウムジ(p-t-ブチルベンゾエート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2,4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体等、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの核剤は一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせて用いることができる。

(F2) 酸化防止剤

酸化防止剤としてはリン系、フェノール系、イオウ系、銅化合物系等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの酸化防止剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

(F3) 難燃剤、難燃助剤

難燃剤としては、臭素化ポリスチレン、臭素化シンジオ

タクチックポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルをはじめとする臭素化ポリマー、臭素化ジフェニルアルカン、臭素化ジフェニルエーテルをはじめとする臭素化芳香族化合物やトリクロレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス-3-クロロプロピルホスフェートをはじめとするリン系等公知のものから任意に選択して用いることができる。また、難燃助剤としては三酸化アンチモンをはじめとしたアンチモン化合物、その他公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの難燃剤および難燃助剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

2. 上記構成成分の配合割合

(1) (A) SPSは20~80重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは20~40重量%であり、(B) (B1) ポリアミド6及び(B2) 融点が250°C以上のポリアミドの合計が20~80重量%、好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは60~80重量%である。SPSが20重量%未満の場合、SPSの性質が発揮されないおそれがある。ポリアミド6及び融点が250°C以上のポリアミドの合計が20重量%未満の場合、韌性向上効果が小さくなるおそれがある。

(2) (C) ゴム状弾性体を用いる場合、(A) SPSは20~80重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは20~40重量%であり、(B) (B1) ポリアミド6及び(B2) 融点が250°C以上のポリアミドの合計が20~80重量%、好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは60~80重量%であり、(C) ゴム状弾性体は0~10重量%(0を含まず)、好ましくは0~8重量%、さらに好ましくは0~6重量%よりなる。SPSが20重量%未満の場合、SPSの性質が発揮されないおそれがある。ポリアミド6及び融点が250°C以上のポリアミドの合計が20重量%未満の場合、韌性向上効果が小さくなるおそれがある。ゴム状弾性体が10重量%を超えると流動性の低下を引き起こすことがある。

(3) 上記(B)成分において、(B1)成分と(B2)成分との重量比が、(B1)成分/(B2)成分=2/8~8/2、好ましくは3/7~7/3、さらに好ましくは3/7~6/4であることが必要である。(B1)成分/(B2)成分=2/8を超えて(B2)成分が多くなると、表面外観が悪化するおそれがあり、(B1)成分/(B2)成分=8/2を超えて(B1)成分が多くなると、成形時の引けが大きくなるおそれがある。

(4) 上記(A)及び(B)成分の合計100重量部に対し、又は、上記(A)、(B)及び(C)成分の合計100重量部に対し、(D)相溶化剤は1~10重量部、好ましくは1.5~9重量部、さらに好ましくは2~

8重量部である。1重量部未満では相溶化剤としての効果が少なく、分散不良・界面強度の不足を生じ、10重量部を超えると流動性の低下、成形性の低下を引き起こし、また、コスト的に不利であるため好ましくない。

(4) 無機充填材については、無機充填材及びその他の成分を含む全重量を100%としたとき、その全重量に對し1~70重量%、好ましくは5~60重量%、さらに好ましくは10~50重量%である。1重量%未満であると、無機充填材添加の効果がなく、70重量%を超えると分散性が低下し成形が困難になるおそれがある。

3. 本発明にかかるスチレン系樹脂組成物の調製方法
本発明にかかるスチレン系樹脂組成物の調製方法については特に制限はなく公知の方法により調製することができる。例えば前記成分及び各種添加剤を、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、コニーダー、多軸スクリュー押出機等を用いて溶融混練することにより、本発明の樹脂組成物を得ることができる。

【0023】溶融混練時の樹脂温度としては、270°C以上、350°C以下、好ましくは270°C以上、300°C以下である。270°C未満の場合、樹脂の粘度が高すぎるため生産性の低下を引き起こすため好ましくない。また、350°Cを超えると熱劣化等が起こるため好ましくない。

4. 本発明にかかるスチレン系樹脂組成物を用いた成形方法

成形方法についても特に制限はなく射出成形、押出成形等公知の方法により成形することができる。

【0024】成形時の樹脂温度に特に制限はなく、好ましくは270~350°C、さらには280~300°Cである。270°C未満では流動性が劣る場合があり、350°Cを超えると熱劣化等が起こるため好ましくない。また、成形時の金型温度は30~150°C、好ましくは60~150°Cが用いられる。30°C未満では成形品の表面外観が劣る場合があり、150°Cを超えると生産性が低下する場合がある。

5. 本発明にかかるスチレン系樹脂組成物の用途

本発明にかかるスチレン系樹脂組成物は様々な用途に供することが可能で、特に制限されないが、電気・電子材料(コネクタ、プリント基板等)、産業構造材、自動車部品(車両搭載用コネクター、ホイールキャップ、シリンドーヘッドカバー等)、家電品、各種機械部品(バイア、シート、トレイ、フィルム等の産業用資材の成形に好適に供される。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔評価方法〕

・射出成形試験片の引張り伸度: JIS K7113に準拠して求めた。

・表面外観: 目視判断により成形品の表面ムラの少ないものから○、△、×の3段階で表した。

・引け: 成形品の表面を目視観察し、ひけの少ないものから○、△、×の3段階で表した。

〔製造例1〕ポリフェニレンエーテル(固有粘度0.47 dL/g、クロロホルム中、25°C)1キログラム、無水マレイン酸60グラム、ラジカル発生剤として2,

10 3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン(日本油脂、ノフマーBC)10グラムをドライブレンドし、30mm二軸押出機を用いてスクリュ回転数200 rpm、設定温度300°Cで溶融混練を行った。この時樹脂温度は約330°Cであった。

【0026】ストランドを冷却後ペレット化し、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。変性率測定のため、得られた変性ポリフェニレンエーテル1グラムをエチルベンゼンに溶解後、メタノールに再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後IRスペクトルのカルボニル吸収の強度および滴定により変性率を求めた。この時、変性率は1.6重量%であった。

〔実施例1〕公知の方法により製造したシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量200,000、重量平均分子量/数平均分子量2.60)40重量%、ポリアミド6(宇部興産社製1013B、融点220°C)42重量%、融点が250°C以上のポリアミド(宇部興産社製2015B、融点262°C)18重量%の合計100重量部に対して、相溶化剤として製造例1の無水マ

30 レイン酸変性ポリフェニレンエーテル3重量部、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(旭電化工業社製PEP-36)0.1重量部、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネット(旭電化工業社製AO60)0.1重量部、及びよう化銅0.005重量部、よう化カリウム0.12重量部、核剤としてタルク(浅田製粉社製FFR)0.2重量部を加えヘンシェルミキサーでドライブレンドを行なった後、2軸押出機にて樹脂温度290°Cで溶融混練を行いペレット化した。

得られたペレットを用い、樹脂温度290°C、金型温度80°Cで射出成形を行なって引張試験片、角板を得た。得られた試験片を用いて伸びを測定した。引張弾性率は2300 MPaであった。さらに表面外観及びひけを目視観察した。結果を表2に示す。

〔実施例2及び3〕配合組成を表1に示すように変えた他は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0027】

【表1】

表 1

実施例 及び 比較例	配合(100重量%)												
	100重量部				(D) 相溶化剤	(F) その他							
	(A) SPS 重量%	(B1) ポリアミド6 重量%	(B2) 重量%	(C) ゴム 重量%		重量部	PEP36 重量部	A060 重量部	CuI 重量部	KI 重量部	タルク 重量部	NA11 重量部	難燃剤 重量部
実施例1	40	42	18	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
実施例2	40	30	30	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
実施例3	40	18	42	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
実施例4	40	42	18	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例1	40	60	0	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例2	40	54	6	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例3	40	6	54	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例4	40	0	60	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
実施例5	35	42	18	5	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例5	35	60	0	5	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例6	35	0	60	5	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
実施例6	40	42	18	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	0.5	—	—
実施例7	40	42	18	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	20	7
比較例7	40	60	0	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	20	7
比較例8	40	0	60	0	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	20	7
実施例8	60	24	11	5	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例9	60	35	0	5	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—
比較例10	60	0	35	5	3	0.1	0.1	0.005	0.12	0.2	—	—	—

【0028】

【表2】

表 2

実施例 及び 比較例	伸び %	表面外観	引け
実施例1	9.0	○	○
実施例2	8.7	○	○○
実施例3	8.0	○○	○○
実施例4	8.9	○	○○
比較例1	4.0	○	×
比較例2	5.0	○	△
比較例3	4.2	△	○
比較例4	4.0	×	○
実施例5	27	○	○
比較例5	20	○	×
比較例6	18	×	○
実施例6	8.9	○	○
実施例7	5.0	○	○
比較例7	2.0	○	×
比較例8	2.0	×	○
実施例8	5.0	○	○
比較例9	1.9	○	×
比較例10	1.8	×	○

【0029】〔実施例4〕配合組成を表1に示すように変化させ、射出成形時の金型温度を150℃に設定した他は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

〔比較例1～4〕配合組成を表1に示すように変化させた他は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

〔実施例5〕シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量200,000、重量平均分子量/数平均分子量2.60)35重量%、ポリアミド6(宇部興産社製1013B)42重量%、融点が250℃以上のポリアミド(宇部興産社製2015B)18重量%、無水マレ*50

* イン酸変性エチレンプロピレンゴム(JSR社製T7712sp)5重量%の合計100重量部に対して、相溶化剤として製造例1の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル3重量部、酸化防止剤として(2,6-ジテブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトリルジホスファイト(旭電化工業社製PEP-36)0.1重量部、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジテブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(旭電化工業社製AO60)0.1重量部、及びよう化銅0.005重量部、よう化カリウム0.12重量部、核剤としてタルク(浅田製粉社製FFR)0.2重量部を加えヘンシェルミキサーでドライブレンドを行なった後、2軸押出機にて樹脂温度290℃で溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、樹脂温度290℃、金型温度80℃で射出成形を行なって引張試験片、角板を得た。得られた試験片を用いて、伸びを測定した。また、表面外観及びひけを目視観察し

た。結果を表2に示す。

〔比較例5及び6〕配合組成を表1に示すように変化させた他は、実施例5と同様に行った。結果を表2に示す。

〔実施例6〕シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量200,000、重量平均分子量/数平均分子量2.60)40重量%、ポリアミド6(宇部興産社製1013B)42重量%、融点が250℃以上のポリアミド(宇部興産社製2015B)18重量%の合計100重量部に対して、相溶化剤として製造例1の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル3重量部、酸化防止

剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(旭電化工業社製PEP-36)0.1重量部、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(旭電化工業社製AO-60)0.1重量部、及びよう化銅0.005重量部、よう化カリウム0.12重量部、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドオスフェートNa塩(旭電化工業・社製NA-11)0.5重量部およびタルク(浅田製粉社製FFR)0.2重量部を加えヘンシェルミキサーでドライブレンドを行なった後、2軸押出機にて樹脂温度290°Cで溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、樹脂温度290°C、金型温度80°Cで射出成形を行なって引張試験片、角板を得た。得られた試験片を用いて、伸びを測定した。また、表面外観及びひけを目視観察した。結果を表2に示す。

〔実施例7〕シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量200,000、重量平均分子量/数平均分子量2.60)40重量%、ポリアミド6(宇部興産社製1013B)42重量%、融点が250°C以上のポリアミド(宇部興産社製2015B)18重量%の合計100重量部に対して、相溶化剤として製造例1の無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル3重量部、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(旭電化工業社製PEP-36)0.1重量部、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(旭電化工業社製AO

60)0.1重量部、及びよう化銅0.005重量部、よう化カリウム0.12重量部、核剤としてタルク(浅田製粉社製FFR)0.2重量部、難燃剤としてBr-St(日産フェロ有機化学社製バイロチェック68P-B)20重量部、難燃助剤として三酸化アンチモン(日本精鉛社製ATOX-S)7重量部を加えを加えヘンシェルミキサーでドライブレンドを行なった後、2軸押出機にて樹脂温度290°Cで溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、樹脂温度290°C、金型温度80°Cで射出成形を行なって引張試験片、角板を得た。得られた試験片を用いて、伸びを測定した。また、表面外観及びひけを目視観察した。結果を表2に示す。

〔比較例7及び8〕配合組成を表1に示すように変化させた他は、実施例7と同様に行った。結果を表2に示す。

〔比較例9及び10〕配合組成を表1に示すように変化させた他は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

〔実施例9〕2軸押出機にて、ガラスファイバー30重量%をサイドフィードしながら、溶融混練を行いペレット化した他は、実施例1と同様に行った。引張弾性率は7500MPaであった。結果を表4に示す。

〔実施例10及び11〕配合組成を表3に示すように変化させた他は、実施例9と同様に行った。結果を表4に示す。

【0030】

【表3】

表 3

実施例 及び 比較例	配合(100重量部)												充填材 重量%	
	100重量部				配合(100重量部)				配合(100重量部)					
	(A) SPS 重量%	(B1) シリコーン 重量%	(B2) ゴム 重量%	(C) 相溶化剤 重量%	(D) PEP36 重量部	(E) AO60 重量部	(F) CuI 重量部	(G) K1 ケイク 重量部	(H) NAJ1 ケイク 重量部	(I) 燃焼剤 重量部	(J) 燃焼助剤 重量部			
実施例9	40	42	18	0	3	0.1	0.006	0.12	0.2	-	-	-	30	
実施例10	40	30	30	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
実施例11	40	18	42	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
実施例12	40	42	18	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例11	40	60	0	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例12	40	54	6	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例13	40	6	64	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例14	40	0	60	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
実施例13	35	42	18	5	3	0.1	0.006	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例15	35	60	0	5	3	0.1	0.006	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例16	35	0	60	5	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
実施例14	40	42	18	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
実施例15	40	42	18	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例17	40	60	0	0	3	0.1	0.006	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例18	40	0	60	0	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
実施例16	60	24	11	5	3	0.1	0.006	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例19	50	35	0	5	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	
比較例20	60	0	35	6	3	0.1	0.005	0.12	0.2	-	-	-	30	

【0031】

【表4】

実施例 及び 比較例	伸び %	表面外観	引け
実施例9	3.5	○	○
実施例10	3.4	○	○
実施例11	3.3	○	○
実施例12	3.4	○	○
比較例11	3.0	○	×
比較例12	3.0	○	△
比較例13	2.8	△	○
比較例14	2.7	×	○
実施例13	3.7	○	○
比較例15	3.2	○	×
比較例16	3.0	×	○
実施例14	3.4	○	○
実施例15	2.3	○	○
比較例17	1.6	○	×
比較例18	1.5	×	○
実施例16	2.6	○	○
比較例19	1.7	○	×
比較例20	1.5	×	○

【0032】〔実施例12〕配合組成を表3に示すように変化させ、射出成形時の金型温度を150℃に設定した他は、実施例9と同様に行った。結果を表4に示す。

〔比較例11～14〕配合組成を表3に示すように変化させた他は、実施例9と同様に行った。結果を表4に示す。

〔実施例13〕2軸押出機にて、ガラスファイバー30重量%をサイドフィードしながら、溶融混練を行いペレット化した他は、実施例5と同様に行った。結果を表4に示す。

〔比較例15及び16〕配合組成を表3に示すように変化させた他は、実施例13と同様に行った。結果を表4に示す。

〔実施例14〕2軸押出機にて、ガラスファイバー30重量%をサイドフィードしながら、溶融混練を行いペレット化した他は、実施例6と同様に行った。結果を表4に示す。

〔実施例15〕2軸押出機にて、ガラスファイバー30重量%をサイドフィードしながら、溶融混練を行いペレット化した他は、実施例7と同様に行った。結果を表4に示す。

〔比較例17及び18〕配合組成を表3に示すように変化させた他は、実施例15と同様に行った。結果を表4に示す。

〔実施例16〕2軸押出機にて、ガラスファイバー30重量%をサイドフィードしながら、溶融混練を行いペレット化した他は、実施例8と同様に行った。結果を表4に示す。

〔比較例19及び20〕配合組成を表3に示すように変化させた他は、実施例16と同様に行った。結果を表4に示す。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、成形品の表面外観が良好であり、引けが少なく、且つ、ゴム成分無添加または少量の添加で韌性を向上したシンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物を得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C08L 101:02

21:00)

(C08L 25/00

77:00

71:12

21:00)

CLIPPEDIMAGE= JP411302480A

PAT-NO: JP411302480A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11302480 A

TITLE: STYRENIC RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: November 2, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AOYAMA, TAKUMA	N/A
OKADA, AKIHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10112587

APPL-DATE: April 23, 1998

INT-CL_(IPC): C08L025/00; C08K003/00 ; C08L077/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a syndiotactic polystyrene based resin

composition good in surface appearance of moldings, reduced in sink marks and,

at the same time, improved in toughness with no addition of or a small amount

of a rubber component.

SOLUTION: Into 100 pts.wt. styrelic resin component comprising (A) 20-80 wt.%

syndiotactic polystyrene; (B) 20-80 wt.% total amount of (B1) a polyamide 6 and

(B2) a polyamide having a melting point of not lower than 250

COPYRIGHT: (C)1999,JPO